

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 570 795 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93107556.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08J 7/04, G03C 1/89,  
G03C 1/85**

(22) Anmeldetag: **10.05.93**

(30) Priorität: **21.05.92 DE 4216762**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.11.93 Patentblatt 93/47**

(81) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB NL**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**  
**Kaiser-Wilhelm-Allee**  
**D-51373 Leverkusen(DE)**

(72) Erfinder: **Quintens, Dirk**  
**Nieuwpooststraat 22c**  
**B-2500 Lier(BE)**  
Erfinder: **Fischer, Wolfgang**  
**Eschendonk 6**  
**W-5005 Meerbusch 3(DE)**  
Erfinder: **Jonas, Friedrich**  
**Krugenofen 15**  
**W-5100 Aachen(DE)**  
Erfinder: **Ohst, Holger**  
**Im Wiesengrund 10**  
**W-5068 Odenthal-Steinhaus(DE)**  
Erfinder: **Rehbein, Hans**  
**Franz-Stollwerck-Strasse 20**  
**W-4150 Krefeld(DE)**

(54) **Antistatische Kunststoffteile.**

(57) Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile, die auf der antistatisch auszurüstenden Oberfläche zwei Schichten enthalten, wobei die näher zur Kunststoffoberfläche liegende Schicht eine Antistatiksicht und die entferntere Schicht eine Schutzschicht aus einer strahlenhärtbaren Beschichtungsmasse ist, die durch Einwirkung einer ionisierenden Strahlung gehärtet ist, zeichnen sich durch hervorragende antistatische Eigenschaften und sehr gute Oberflächeneigenschaften aus.

EP 0 570 795 A1

Die Erfindung betrifft eine haftfeste Antistatikausrüstung für Kunststoff-Formteile auf der Basis von Polythiophen- oder Vanadiumpentoxid-Zubereitungen.

Es ist bekannt, Zubereitungen von Polythiophenen, die Polyanionen enthalten, zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen, insbesondere Trägern für fotografische Materialien, einzusetzen (EP-440 957). Weiterhin ist bekannt, zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen Vanadiumpentoxid-Zubereitungen einzusetzen (DE 26 31 628). Es hat sich nun gezeigt, daß bei ausgezeichneter antistatischer Wirkung die Antistatiksicht Nachteile in der Haftfestigkeit, im Adhäsionsverhalten gegenüber Gelatineoberflächen und in der Kratzfestigkeit aufweist.

Aufgabe der Erfindung war es, diesen Nachteil zu beheben, ohne die antistatische Wirkung zu beeinträchtigen.

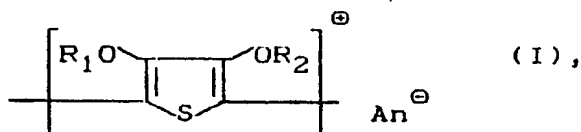
Aufgabe der Erfindung war insbesondere, einen hydrophoben Kunststoffträger, z.B. einen Polyethylen-terephthalatfilm oder ein beidseitig polyethylenbeschichtetes Papier, der wenigstens eine antistatische Beschichtung aufweist, mit einer Schutzschicht zu versehen, die die antistatischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt.

Insbesondere war Aufgabe der Erfindung, einen mit wenigstens einer Gelatine-Silberhalogenidemulsionsschicht beschichteten hydrophoben Kunststoffträger, der auf der Rückseite eine Antistatiksicht aufweist, mit einer die Antistatiksicht schützenden, wasserundurchlässigen Schicht zu versehen, ohne daß die antistatischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man auf die auf den hydrophoben Träger aufgebrachte Antistatiksicht eine strahlenhärtbare Beschichtungsmasse aufbringt und letztere durch Einwirkung einer ionisierenden Strahlung, z.B. UV- oder Elektronen-Strahlung härtet.

Als antistatische Schicht im Sinne der Erfindung wird eine Schicht verstanden, die dem Material eine Mobilität der elektrischen Ladungen, bestimmt als Entladungszeit in msec, von weniger als 10 msec, insbesondere weniger als 1 msec bei 21 °C und einer relativen Feuchte von 30 % verleiht.

Die antistatische Schicht enthält vorzugsweise eine Zubereitung eines Vanadiumpentoxidsols oder besonders bevorzugt die Zubereitung eines Polythiophens, das aus Struktureinheiten der Formel



aufgebaut ist, in der

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylen-Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden, und

$\text{An}^{\ominus}$  ein Polyanion bedeutet.

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  sind vorzugsweise Methyl- und Ethylgruppen.

Als Vertreter der gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylenreste, die  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen bilden können, seien vorzugsweise die Alkylen-1,2-Reste genannt, die sich von den 1,2-Dibromalkanen ableiten, wie sie beim Bromieren von  $\alpha$ -Olefinen, wie Ethen, Propen-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1, Dodecen-1 und Styrol erhältlich sind; außerdem seien genannt der Cyclohexylen-1,2-, Butylen-2,3-, 2,3-Dimethyl-butylen-2,3- und Pentylen-2,3-Rest.

Bevorzugte Reste für  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gemeinsam sind der Methylen-, Ethylen-1,2- und Propylen-1,3-Rest, besonders bevorzugt ist der Ethylen-1,2-Rest.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Das Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Anstelle der für die Bildung der erfindungsgemäßen Zubereitungen aus Polythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Die Zubereitungen können echte Lösungen, kolloidale Lösungen oder feinteilige Dispersionen sein.

5 Die Herstellung dieser Zubereitungen ist in EP-A-0 440 957 beschrieben.

Als Lösungsmittel oder Dispersionsmedium der Polythiophen-Zubereitungen kommen neben Wasser auch andere protische Lösungsmittel in Betracht, z.B. niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol sowie Mischungen von Wasser mit niederen Alkoholen und anderen mit Wasser mischbaren organischen Lösungen wie Aceton in Betracht.

10 Die Polythiophen-Zubereitungen können niedermolekulare Netzmittel oder Dispergatoren enthalten, z.B. anionische Tenside wie Natriumdodecylsulfat, kationische Tenside wie Cetyltrimethylammoniumbromid und nicht-ionische Tenside wie Alkylphenol-polyethylenoxid-Addukte, die vor, während oder nach der Polymerisation zugemischt werden. Das Zumischen nicht-ionischer Tenside vor der Polymerisation ist bevorzugt.

Der Begriff "Dispersion" schließt ebenso Makrodispersionen mit mittleren Teilchengrößen von mehr als 15 100 nm wie kolloidale Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen von Molekülgröße bis zu Molekülagglomeraten mit nicht mehr als 100 nm mittleren Teilchengrößen ein.

Die Polythiophen-Zubereitungen können zur Antistatikausrüstung der Kunststoff-Formteile auf diese nach bekannten Verfahren, z.B. durch Tränken, Gießen, Besprühen, Tiefdruck, Rakeln, Streichen usw. aufgebracht werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, z.B. des Wassers, liegt unmittelbar die von 20 dem Polythiophen auf dem behandelten Formteil gebildete, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Schicht vor.

Zur Erzielung besser haftender und kratzfester Beschichtungen können den Polythiophen-Salz-Zubereitungen auch noch wasserlösliche, bzw. in Wasser suspendierbare polymere Bindemittel, z.B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat-Dispersionen zugesetzt werden.

25 Bei säureempfindlichen Kunststoff-Formteilen und zur Schonung der zum Aufbringen verwendeten Geräte kann es vorteilhaft sein, in den Polythiophen-Salz-Zubereitungen vor dem Aufbringen auf die Kunststoff-Formteile überschüssige freie Säuregruppen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, Ammoniak oder Aminen zu neutralisieren.

Die Dicke der Schichten, in denen die Polythiophen-Dispersionen auf die antistatisch auszurüstenden 30 Kunststoff-Formteile aufgebracht werden, beträgt nach dem Trocknen in Abhängigkeit von der gewünschten Leitfähigkeit des Formkörpers und der gewünschten Transparenz der Beschichtung 0,001 bis 100 µm, vorzugsweise 0,002 bis 10 µm.

Das Entfernen der Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Lösungen kann durch einfaches Abdampfen bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Erzielung höherer Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist es jedoch vorteil- 35 hafter, die Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen bis zu 150 °C, bevorzugt 60 bis zu 130 °C, zu entfernen.

Die Herstellung der Polythiophendispersionen oder -lösungen nach EP-OS 440 957 führt zu Produkten, in denen der Gehalt an polymerisiertem Thiophen 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtfeststoff, ausmacht. Bei der Herstellung dieser Polythiophendispersionen können zusätzlich bis zu 90 Gew.-%, 40 bezogen auf Gesamtfeststoff, andere Polymerlatices bzw. -dispersionen zugesetzt werden, die saure Gruppen (Salze) wie  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ , Phenolat oder  $-\text{PO}_3^{2-}$  aufweisen. Der Gehalt an sauren Gruppen liegt vorzugsweise über 2 Gew.-%, um eine ausreichende Stabilität der Dispersion oder Lösung zu gewährleisten.

Polymere die für diesen Zweck geeignet sind werden beispielsweise in DE-A 25 41 230, DE-A 25 41 45 274, DE-A 28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113 beschrieben.

Die Polymerdispersionen bzw. Latices können lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere enthalten. Die vernetzten Polymere mit hohem Gehalt an sauren Gruppen sind in Wasser quellbar und können in Form sogenannter Mikrogele eingesetzt werden. Derartige Mikrogele werden beispielsweise in US 4 301 240, US 4 677 050 und US 4 147 550 beschrieben.

50 Die eingesetzte Menge an polymerisiertem Thiophen in der eingesetzten Dispersion oder Lösung beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 0,003 bis 0,2 g/m<sup>2</sup>.

Die Herstellung der zur antistatischen Beschichtung eingesetzten Vanadiumpentoxidsole kann durch Aufschmelzen von Vanadiumpentoxid und Eingießen der Schmelze in Wasser erfolgen. Die auf diese Weise erhaltenen Vanadiumpentoxidsole können direkt zur Beschichtung von Kunststoffen eingesetzt werden.

55 Die Herstellung der Vanadiumpentoxidsole erfolgt bevorzugt durch Umsetzung von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumvanadaten mit stark sauren Ionenaustauschern, bevorzugt mit  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen enthaltenden Ionenaustauschern. Die Herstellung der Vanadiumpentoxidsole erfolgt z.B. dadurch, daß man den Ionenaustauscher mit Ammoniumvandat in wäßriger Lösung rührt. Das entstehende Vanadiumpentoxidisol wird vom

Ionenaustauscher abfiltriert und ist direkt gebrauchsfertig. Der Ionenaustauscher wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß die Anzahl der vorhandenen Säuregruppen ausreicht, um die gesamte Menge Ammonium- oder Alkali- bzw. Erdalkalitionen zu binden.

Bevorzugt wird mit einem Überschuß an Säuregruppen gearbeitet. Das Vanadat wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß das entstehende Vanadiumpentoxidsol bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% Vanadiumpentoxidfeststoff enthält. Um eine gleichmäßigere Beschichtung der Folien zu erreichen, kann man den Vanadiumpentoxidsolen Tenside zusetzen. Als Tenside seien beispielsweise genannt: Alkalialkylsulfonate oder -sulfate, fluorierte Alkylsulfonsäuresalze z.B. Natriumperfluoroctylsulfonat.

Die Dicke der Schicht: in der  $V_2O_5$  auf die antistatisch auszurüstende Kunststoff-Formteile aufgebracht wird, beträgt nach dem Trocknen in Abhängigkeit von der gewünschten Leitfähigkeit des Formkörpers 0,001 bis 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,003 bis 0,1  $\mu\text{m}$ .

Besonders farbbare Beschichtungen mit niedrigem Oberflächenwiderstand erhält man, wenn man das Vanadiumpentoxidsol vor der Verarbeitung altert. Die frisch hergestellten Vanadiumpentoxidsol werden bevorzugt erst nach 1 Woche, besonders bevorzugt nach 2 bis 20 Wochen Alterung bei Raumtemperatur zur Beschichtung verwendet. Außerdem hat es sich bewährt, die Vanadiumpentoxidsol vor der Verarbeitung mit Wasser zu verdünnen. Die Beschichtung der antistatisch auszurüstenden Kunststoffformteile, speziell Folien, erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. durch Tauchen, Auftragsmalen, Aufsprühen, Drucken, z.B. Tiefdruck oder Gießen.

Als Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch bzw. elektrisch-leitfähig ausgerüstet werden, seien vor allem Formkörper aus organischen Kunststoffen, insbesondere Folien aus Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethylenen, Polypropylenen, Polyvinylchlorid, Polyester, Celluloseacetat und Cellulose genannt, aber auch anorganische Werkstoffe, z.B. Glas oder keramische Werkstoffe aus Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch ausrüstbar.

Geeignete hydrophobe Kunststoffträger für fotografische Silberhalogenidmaterialien sind literaturbekannt und bestehen z.B. aus Polyester, Cellulosetriacetat, Polyvinylchlorid oder Polycarbonat. Bevorzugt ist Polyethylenterephthalat. Weiterhin geeignet ist ein mit Poly- $\alpha$ -olefin beschichtetes Papier, insbesondere mit Polyethylen beschichtetes Papier.

Der hydrophobe Kunststoffträger wird vor der Beschichtung mit der Antistatiksicht gegebenenfalls mit einer oder mehreren Substratschichten versehen, um die Haftung hydrophiler, nachfolgend aufgetragener Kolloidschichten zu verbessern. Geeignete Substratschichten für Polyethylenterephthalatträger sind z.B. aus US 3 397 988, 3 649 336, 4 123 278, 4 478 907, GB 1 234 755 und Research Disclosure, Juli 1967, Seite 6 bekannt. Besonders geeignete Substratschichten sind aus Vinylidenpolymeren mit copolymerisierten, ethylenenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren, vorzugsweise Itaconsäureeinheiten (US 3 649 336).

In einer Ausführungsform der Erfindung befindet sich die Antistatiksicht auf der gleichen Seite des Trägers wie die fotografischen Schichten und ist von diesen durch die strahlengehärtete Beschichtungsmasse getrennt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung befindet sich die Antistatiksicht auf der von den fotografischen Schichten abgekehrten Seite des Trägers; damit wird die strahlengehärtete Beschichtungsmasse zur äußersten Schutzschicht auf der Rückseite des fotografischen Materials und dient zusätzlich als Antiabriebschicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung befindet sich über den auf der Rückseite des fotografischen Materials angebrachten Antistatik- und Schutzschichten eine sogenannte NC-Schicht (anti-curling-Schicht), die der Tendenz des naßverarbeiteten Materials, sich zu rollen, entgegenwirkt. Die NC-Schicht enthält ein hydrophiles Kolloid, z.B. Gelatine, und kann wenigstens teilweise gehärtet sein, um Wasseraufnahme und Abrieb zu vermindern. Geeignete Härtungsmittel sind in The Theory of the Photographic Process, herausgegeben von T.H. James, 4. Auflage, Seite 77 bis 87 beschrieben.

Das auf der Rückseite des Trägers im Hinblick auf die Silberhalogenidemulsions-Schichten aufgetragene Schichtpaket aus Antistatiksicht und Schutzschicht kann weiterhin von einer Antihalo-Schicht, die ein oder mehrere Farbstoffe oder Pigmente in einem hydrophilen Kolloid enthält, z.B. in Gelatine, überdeckt sein. Die Farbstoffe und Pigmente können in den Verarbeitungslösungen entfärbbar oder beständig sein.

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidmaterialien können zur Halbtonfotografie, Rasteraufnahme, Mikrofotografie und Radiografie verwendet werden. Sie eignen sich für Schwarz-Weiß- und Farbmaterialien sowie für Silberkomplexdiffusionstransferumkehr- (DTR) und Farbstoffdiffusionstransferprozesse.

Die Zusammensetzung der Silberhalogenidemulsionsschichten ist z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dezember 1978) und Research Disclosure 307 105 (November 1989) beschrieben.

Mit der erfindungsgemäßen Kombination von Antistatik- und Deckschicht können Probleme, die durch statische Aufladungen verursacht werden, vermieden oder erheblich verringert werden. Dies gilt nicht nur

für fotografische Materialien, sondern auch für Materialien für die Diazotypie, für Versicularmaterialien, magnetische, elektrografische oder elektrofotografische Aufzeichnungsmaterialien.

Die nachfolgenden Beispiele beziehen sich auf die Verwendung des Schichtpaketes aus Antistatik- und Deckschicht bei Polyethylenterephthalatträgern mit einer Substratschicht, aber auch auf Träger aus Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Polyethylen kann das Schichtpaket angewendet werden, wobei alle Träger zuvor gegebenenfalls einer Corona-Entladung ausgesetzt waren, um die Haftung der hydrophilen Kolloidschichten zu verbessern.

Wegen ihrer Transparenz eignen sich die erfindungsgemäß erhältlichen Beschichtungen insbesondere zur antistatischen Ausrüstung von fotografischen Materialien, insbesondere Filmen, z.B. Schwarz-Weiß-, Colornegativ- und Umkehrfilmen, vorzugsweise in Form einer Rückseitenschicht, das heißt, in einer Schicht, die auf der den Silberhalogenidemulsionsschichten abgewandten Seite des hydrophoben Schichtträgers aufgebracht wird.

Geeignete strahlenhärtbare Beschichtungsmittel sind z.B. (Meth)Acryloylgruppen enthaltende Prepolymere, die mindestens zwei (Meth)Acryloylgruppen, vorzugsweise zwei bis vier (Meth)Acryloylgruppen pro Molekül, enthalten und sich von Polyestern, Polyethern, Polyepoxidverbindungen, aliphatischen Polyolen, Polyurethanen und Vinylpolymerisaten ableiten. Derartige (Meth)Acrylatprepolymere sind bekannt und beispielsweise beschrieben in US-PS 2 101 107; 2 413 973; 2 951 758; 3 066 112; 3 301 743; 3 368 900; 3 380 831; 3 455 801; 3 469 982; 3 485 732; 3 530 100; 3 551 246; 3 552 986; 3 628 963; 3 660 145; 3 664 861; 3 689 610; 3 719 521; 3 732 107; 3 782 961; 3 840 369; 3 888 830; 4 033 920; 4 081 492; 4 206 025;

GB-PS 1 006 587; 1 241 823; 1 241 824; 1 321 372;

DE-OS 1 916 499; 2 429 527; 2 534 012; 2 737 406 und 2 853 921.

Bevorzugte (Meth)Acrylatprepolymere sind Polyester(meth)acrylate wie sie durch Azeotropveresterung von Dicarbonsäuren mit di- oder höherfunktionellen Polyolen und (Meth)acrylsäure erhalten werden. Gängige Dicarbonsäuren sind z.B. Phthalsäure und Adipinsäure. Polyole sind z.B. Glykol und Polyethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte aus Polyepoxiden, z.B. Bisphenol-A-bis-glycidylether mit (Meth)Acrylsäure und Polyurethan(meth)acrylate, wie sie durch Addition von Hydroxyalkyl(meth)acrylat an aromatische oder aliphatische Polyisocyanate und gegebenenfalls weitere Addition an Polyole erhalten werden.

Weiterhin können aminmodifizierte Polyetheracrylate, wie sie gemäß DE-OS 3 706 355 aus aliphatischen primären Aminen und (Meth)acrylsäureestern von ethoxylierten oder propoxylierten Polyolen erhalten werden, als (Meth)acryloylgruppen enthaltende Präpolymere als Decklackbindemittel eingesetzt werden.

Zur Herstellung dünner Deckschichten, mit einer Dicke unter 4 µm sind auch kationisch härtende, durch UV-Strahlung aktivierbare Lacksysteme, z.B. auf Epoxid- oder Vinylether-Basis einsetzbar, da bei diesen Systemen auch bei geringen Schichtdicken auf eine Härtung unter Inertgas verzichtet werden kann.

Geeignete Systeme sind z.B. im J.V. Crivello, J. L. Lee and D. A. Coulon, New Monomers for cationic U.V.-Curing, Radiation Curing VI, Conference Proceedings (Sept. 20 bis 23, 1982) Chicago, Illinois, beschrieben und werden z.B. unter der Bezeichnung Cyracure® von der Fa. Union Carbide vertrieben.

Als übliche Hilfsmittel enthalten die erfindungsgemäßen Deckschichtbindemittel reaktive strahlenhärtbare Verdünner oder Mischungen dieser Verdünner. Neben der Funktion als Verdünnungsmittel für das Prepolymere dienen diese Produkte auch zur Variation der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte des resultierenden Films. Derartige reaktive strahlenhärtbare Verdünner sind beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylsäureester, vorzugsweise von ein- bis dreiwertigen Alkoholen oder von deren Oxalkylierungsprodukten, insbesondere von deren Oxethylierungsprodukten. Im Falle der Oxalkylierungsprodukte sind auf 1 Hydroxylgruppe des jeweiligen ein- oder mehrwertigen Alkohols durchschnittlich 0,8 bis 12 mol Alkylenoxid, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, angelagert worden.

Besonders bevorzugt sind als reaktive strahlenhärtbare Verdünner die Acrylate der zwei- und dreiwertigen Alkohole bzw. ihre Oxethylierungsprodukte.

Namentlich seien beispielhaft genannt: Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Di(meth)acrylate des Diethylenglykols, Triethylenglykols, Tetraethylenglykols und Pentaethylenglykols; Propylenglykol-di(meth)acrylat; Di(meth)acrylate des Di- bis Pentapropylenglykols; Neopentyl-di(meth)acrylat; Butandiol-1,4-di(meth)acrylat; Hexandiol-1,6-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Triacrylate des oxethylierten Trimethylolpropans mit einem Oxethylierungsgrad von 2,5 bis 4 gemäß DE-PS 2 651 507. Reaktive strahlenhärtbare Verdünner sind im Bereich von 0 bis 83 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Bestandteile, erhalten. Die erfindungsgemäßen Decklackrezepturen enthalten als wesentliche Bestandteile als Beschleuniger aminmodifizierte Polyetheracrylate. Diese werden durch Addition von sekundären, aliphatischen Aminen an reaktive Verdünner, die wenigstens zwei (Meth)acryloylgruppen pro Molekül enthalten. Geeignete Verbindungen sind in DE 23 46 424 beschrieben.

Im Deckschichtbindemittel können als Hilfsstoffe 0,001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf strahlenhärtbare Komponenten, an üblichen Polymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien enthalten sein. Derartige Verbindungen sind beispielsweise: 4,4'-Bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol, 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl-m-kresol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäurediethylester, N,N'-Bis-( $\beta$ -naphthyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-diphenylamin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)-hexahydro-s-triazin, Hydrochinon, p-Benzochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2,5-Di-tert.-butylchinon, Toluhydrochinon, p-tert.-Butylbrenzcatechin, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Ethylbrenzcatechin, Chloranil, Naphthochinon, Kupfernaphthenat, Kupferoctoat, Cu(I)Cl/Triphenylphosphit, Cu(I)Cl/Trimethylphosphit, Cu(I)Cl/Trischlorethyl-phosphit, Cu(I)Cl/Tripropylphosphit, p-Nitrosodimethylanilin.

Weiter können im Deckschichtbindemittel als Hilfsstoffe 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf strahlenhärtbare Komponenten vorhanden sein, z.B. Antiabsetzmittel wie Dimethylstearylamin, Distearylamin, Stearinsäure, Metallstearate, ein- bis dreiwertige Metalle, Stearylalkohol, die entsprechenden Olefilderivate oder oberflächenaktive Agentien wie hochdisperse Kieselsäuren und Gleitmittel wie Silicone.

Das Aufbringen der Antistatikschrift erfolgt z.B. mit in der Fotoindustrie üblichen Walzenantragssystemen.

Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Deckschichten erfolgt mit technischen Beschichtungssystemen, z.B. durch Druckverfahren wie Flexo- und Tiefdruck, oder mit Walzenantragssystemen oder durch Aufrakeln oder Gießen. Ihre Trockenschichtstärke beträgt insbesondere 0,5 bis 25 g/m<sup>2</sup>.

Die Härtung erfolgt mittels ionisierender Strahlung, gegebenenfalls unter Inertgas, z.B. durch Elektronenstrahlen. Obwohl die Härtung mit einer Strahlendosis von etwa 0,1 bis 200 kGy ausgeführt werden kann, bevorzugt man aus wirtschaftlichen Gründen kontinuierlich arbeitende Beschichtungsanlagen, deren Strahlungsquellen eine Beschleunigerspannung von 100 bis 500 Kilo-Volt (kV), entsprechend einer Strahlendosis von 10 bis 500 kGy aufweisen. Der Abstand der Elektronenstrahlenquelle von der zu härtenden Schicht beträgt üblicherweise 10 bis 20 cm.

Erfolgt die Härtung der Deckschichten durch UV-Strahlung, müssen die Deckschichtbindemittel in bekannter Weise noch mit Fotoinitiatoren sowie gegebenenfalls Fotosensibilisatoren versehen werden.

Die anzuwendenden Fotoinitiatoren bzw. Fotosensibilisatoren sind an sich bekannt, und deren Auswahl ist nicht Gegenstand der Erfindung. Ihre Anwendung ist weitgehend begrenzt auf die zweckmäßige Anwendung von UV-Strahlung, jedoch können grundsätzlich auch andere ionisierende Strahlungsarten zur Anwendung gelangen. Brauchbare Fotoinitiatoren bzw. Fotosensibilisatoren sind z.B. Benzophenon, Acetophenon, Benzoin und Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Isobutylether von Benzoin,  $\alpha$ -Hydroxi- bzw.  $\alpha$ -Aminoarylketone sowie Benzilketale. Diese Substanzen werden im allgemeinen in Konzentration von 0,1 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Anteile, zugesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Decklacke aus

- (a) 25 bis 95 Gew.-Teile (Meth)acryloylgruppen enthaltendes Prepolymer,
- (b) 0 bis 125 Gew.-Teile reaktiver Verdünnung,
- (c) 0 bis 35 Gew.-Teile aminmodifiziertes Polyetheracrylat,
- (d) 0 bis 7,5 Gew.-% UV-Initiator und
- (d) 0,1 bis 5,0 Gew.-% weitere Additive,

wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe aus (a), (b) und (c) beziehen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### Herstellung der Antistatikbeschichtungslösung I

Eine Mischung aus 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n$  ca. 44.000), 3,6 g Kaliumperoxodisulfat, 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen und Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene 3,4-Polyethylendioxythiophenpolystyrolsulfonatlösung ist anschließend gebrauchsfertig.

Beispiel 2

## Herstellung der Antistatikbeschichtungslösung II

- 5 Eine Mischung aus 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n$  ca. 44.000), 8,1 g Kaliumperoxodisulfat, 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen, 0,1 g Eisen-III-sulfat (Eisengehalt 22 Gew.-%) und 1 l Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene 3,4-Polyethylendioxythiophenpolystyrolsulfonatlösung ist anschließend gebrauchsfertig.

10 Beispiel 3

## Herstellung der Antistatikbeschichtungslösung III

- 15 Eine Mischung aus 6,7 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n$  ca. 38.000), 14,4 g Kaliumperoxodisulfat, 33,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen, 0,45 g Sulfobernsteinsäurediisooctylester-Na-Salz und 1 l Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene 3,4-Polyethylendioxythiophenpolystyrolsulfonatlösung ist anschließend gebrauchsfertig.

Beispiel 4

20

## Herstellung der Antistatikbeschichtungslösung IV

- 25 Eine Mischung aus 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n$  ca. 44.000), 3,6 g Kaliumperoxodisulfat, 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen und 1.000 ml Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene 3,4-Polyethylendioxythiophenpolystyrolsulfonatlösung ist anschließend gebrauchsfertig.

Die Lösungen der Beispiele 1 bis 4 werden vor der Beschichtung der Filmunterlagen mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,3 Gew.-% verdünnt.

Beispiele 5 bis 8

30

## Herstellung der antistatischen Filmunterlagen

- 35 Auf Polyethylenterephthalat-Filmunterlagen mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$ , die mit einer Haftschrift auf Basis Vinylidenchlorid-Methylmethacrylat-Itaconsäure-Copolymer beschichtet sind, werden mit einem Walzenantragssystem die mit Wasser verdünnten Antistatikbeschichtungslösungen der Beispiele 1 bis 4 aufgetragen und die Beschichtung anschließend getrocknet. Die beschichteten Folien weisen folgende Eigenschaften auf:

Tabelle 1

40

Filmunterlage Bsp.	Beschichtungslösung gem. Beispiel	Beschichtungs- menge, trocken $\text{mg}/\text{m}^2$	Entladezeit msec bei 30 % rel. Feuchte
5	3	61	< 0,006
45 6	4	52	< 0,006
7	1	50	< 0,006
8	2	200	< 0,006

- 50 Die zur Herstellung der Deckschichten eingesetzten Beschichtungsmassen besaßen folgende Zusammensetzungen:

Beispiel 9

- 55 100 Gew.-Teile Aminmodifiziertes Polyetheracrylat  
15 Gew.-Teile Hexandiol-1,6-diacrylat  
6,5 Gew.-Teile Trimethylbenzophenon, Isomerengemisch

Beispiel 10

- 60 Gew.-Teile Epoxiacrylatharz gemäß DE-OS 24 29 527, Beispiel 3 (Verbindung 1)  
 35 Gew.-Teile propoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat (Verbindung 2)  
 5 24 Gew.-Teile diethylaminmodifiziertes, propoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat (Verbindung 3)  
 60 Gew.-Teile Hexandiol 1,6-diacrylat  
 10 Gew.-Teile Benzophenon

Beispiel 11

- 10 60 Gew.-Teile aliphatisches Urethanacrylat gemäß DE-OS 27 37 406, Beispiel 1  
 32 Gew.-Teile Verbindung 2  
 48 Gew.-Teile Verbindung 3  
 84 Gew.-Teile Hexandiol 1,6-diacrylat  
 15 12 Gew.-Teile Benzophenon

Beispiel 12

- 75 Gew.-Teile aliphatisches Urethanacrylat gemäß Beispiel 11  
 20 50 Gew.-Teile Polyetheracrylat  
 15 Gew.-Teile Verbindung 3  
 100 Gew.-Teile Hexandiol 1,6-diacrylat  
 10 Gew.-Teile Benzophenon  
 5 Gew.-Teile 1-Hydroxycyclohexylphenylketon  
 25 3 Gew.-Teile niedrigviskoses Polydimethylsiloxan.

Beispiel 13

- 60 Gew.-Teile Verbindung 1  
 30 35 Gew.-Teile Verbindung 2  
 24 Gew.-Teile Verbindung 3  
 60 Gew.-Teile Hexandiol 1,6-diacrylat  
 12,5 Gew.-Teile Trimethylbenzophenon, Isomerengemisch  
 0,3 Gew.-Teile niedrigviskoses Polydimethylsiloxan  
 35

Beispiel 14

- 81,5 Gew.-Teile Epoxiacrylat gemäß Beispiel 10  
 29 Gew.-Teile Verbindung 3  
 40 58,5 Gew.-Teile Hexandiol-1,6-diacrylat  
 12,5 Gew.-Teile Trimethylbenzophenon, Isomerengemisch  
 5 Gew.-Teile niedrigviskoses Polydimethylsiloxan

Beispiel 15

- 45 100 Gew.-Teile aminmodifiziertes Polyetheracrylat  
 15 Gew.-Teile Hexandiol-1,6-diacrylat  
 6,5 Gew.-Teile Trimethylbenzophenon, Isomerengemisch  
 5 Gew.-Teile niedrigviskoses Polydimethylsiloxan  
 50 Die Deckschichtbeschichtungsmittel wurden mit einem Handcoater auf die antistatisch ausgerüsteten Filmunterlagen aufgetragen und anschließend mit UV-Strahlung bzw. Elektronenstrahlung (EBC) gehärtet. Die Eigenschaften der Filmrückseitenschichten sind in der folgenden Tabelle 2 als Beispiele 19 bis 29 zusammengefaßt.

- 55 Die angegebenen Werte wurden wie folgt bestimmt:

Kratzfestigkeit:  
 wurde beurteilt nach Reiben mit einem harten Gegenstand.



## Haftfestigkeit trocken:

Es wird ein Gitterschnitttest nach DIN 53 151 durchgeführt, bei dem senkrecht zueinander zwei Scharen von jeweils 6 Schnitten mit Abstand 1 mm so ausgeführt werden, daß sie sich schneiden. Die Bewertung erfolgt mit einer graduellen Skala 0 bis 5, wobei 0 ein nach den Schnitten ansonsten unversehrten Lack darstellt und bei 5 bereits beim Ausführen der Schnitte der Lack zu mehr als 65 % der insgesamt 25 entstandenen Teilstücke abplatzen.

## Haftfestigkeit naß:

Die Folien wurden für 10 min bei 38°C in Wasser gelagert und anschließend mit leichtem Druck trockengewischt. Beurteilung erfolgte mit einer qualitativen Skala von 0 (unverletzt) bis 5 (vollständig abgelöst).

Tabelle 2

Bsp.	Antistatik- Schicht (Filmun- terlage)	Deckschicht (Lack- rezeptur)	Dicke [µm]	Kratzfestig- keit	Haftung trocken	Haftung naß	Härtungs- bedin- gungen
19	5	9	4	unverletzt	0	1	UV <sup>2</sup>
20	5	10	4	"	0	0	UV
21	6	10	4	"	0	0	UV
22	7	10	4	"	0	0	UV
23	5	11	4	"	0-1	0	UV
24	6	12	4	"	0	0	UV
25	7	12	4	"	0	0	UV
26	7	13	4	"	0-1	0	UV
27	7	14	4	"	0-1	0	UV
28	7	15	4	"	0	0	UV
29	7	10	4	"	0	3	EBC <sup>1</sup>

1) Bestrahlungsintensität: 50 KGy unter N<sub>2</sub>

2) IST-Strahlertyp U 300-M-1-TR, Röhrentyp MC 200, UV = 180 bis 450 nm

Bestimmung der Entladungszeit

Für ausgewählte Beispiele wurde der kapazitive Widerstand (RC) entsprechend der Entladungszeit (in msec), die ein Maß für die Mobilität der elektrischen Ladungen darstellt, bei 30 % relative Luftfeuchtigkeit bei 21 °C vor und nach einer Naßentwicklungsprozesses bestimmt.

Mit Naßentwicklung ist dabei eine übliche Entwicklungs- und Fixierungsbehandlung gefolgt von Waschbädern und Trocknungsschritten, wie sie gewöhnlich bei der Verarbeitung von photographischen Silberhalogenid-Emulsionsmaterialien angewendet werden.

Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben:

Tabelle 3

Beispiel	RC-Wert in msec	
	vor Naßentwicklung	nach Naßentwicklung
7	< 0,006	0,023
26	0,032	0,025
28	< 0,006	< 0,006
22	0,022	0,050
27	0,016	0,015
29	0,01	0,013
19	< 0,006	0,10
20	< 0,006	< 0,006
23	0,057	0,12

Die Resultate in Tabelle 3 belegen, daß die Ladungsmobilität in den oben eingeführten Antistatik-/Deckschicht-Anordnungen nahezu unverändert vor und nach der Naßentwicklung ist, entsprechend Vergleichsbeispiel 7, das über keine schützende Deckschicht verfügt, wobei die so beschichteten Materialien einen sogenannten permanent antistatischen Charakter besitzen.

Das Klebeverhalten der Deckschichten zu photographischen Silberhalogenid-Emulsionsschichten wurde wie folgt geprüft: zuerst wird jede Probe einschließlich des Vergleichsbeispiels 7, für 24 Stunden unter Klimaraumbedingungen bei 60 % realtiver Luftfeuchtigkeit und 21 °C konditioniert, danach werden diese Proben mit besagten Silberhalogenid-Emulsionsschichten für 3 Tage bei 57 °C in Kontakt gebracht.

Bei Trennung der direkt kontaktierten Materialien wurde kein Kleben der Emulsionsschicht zu irgendeiner der Proben (Beispiele 22, 26, 19, 20, 23, 27, 28, 29) beachtet, während die nicht mit einer Deckschicht versehene Beschichtung der Probe 7 sich von dem Kunststoffträger löste und auf die Emulsionsschicht übertragen wurde.

Beispiel 30

In 1000 g Wasser werden 20 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  und 300 g eines kationischen Ionenaustauschers gegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Während intensiven Rührens werden dann 1500 g Wasser hinzugefügt. Anschließend wird der Ionenaustauscher durch Filtration abgetrennt. Man erhält eine kolloidale Lösung (Sol) von  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Auf einer Polyethylenterephthalat-Filmunterlage mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$ , die mit einer Haftschrift auf Basis Vinylidenchlorid-Methylmethacrylat-Itaconsäure-Copolymer beschichtet ist, wird eine Beschichtung vorgenommen mit der oben beschriebenen kolloidalen Lösung, nachdem 142 ml davon mit 858 ml Wasser verdünnt wurden. Die Beschichtung erfolgt mit einem Naßauftrag von 100  $\text{m}^2/\text{l}$ . Die Beschichtung wird bei 120 °C getrocknet. Eine transparente und praktisch farblose antistatische Schicht wurde erhalten.

Beispiele 31 bis 33

Folienstücke des gemäß Beispiel 30 hergestellten Materials wurden mit verschiedenen Deckschicht-Lackrezepturen (Beispiele 9-11) in einer Trockenschichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  beschichtet.

Es wurden Kratzfestigkeit, Ladungsmobilität und Haftung naß und trocken bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt, daß die erfindungsgemäße Deckschicht für die Naßhaftung und den Erhalt der Ladungsmobilität der Antistatikschrift nach der Verarbeitung erforderlich ist.

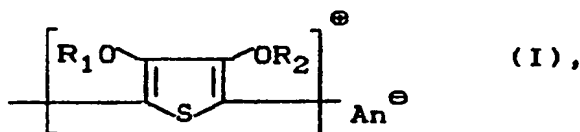
Bei- spiel (Filmunterlage)	Antistatik-Schicht Deck- schicht	Kratzfestig- keit	RC-Wert in msec vor Naßentwicklung	Haftung trocken naß	Bedingungen
34	30	-	<0,006	0	4
35	30	mittel	>3200	0	UV
36	30	9 unverletzt	0,053	0	0
37	30	10 "	0,067	0	0
	30	11 "	0,020	0	0

Tabelle 455 **Patentansprüche**

1. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile, die auf der antistatisch auszurüstenden Oberfläche zwei Schichten enthalten, wobei die näher zur Kunststoffoberfläche liegende Schicht eine antistatisch

wirkende Schicht und die entferntere Schicht eine Schutzschicht aus einer strahlenhärtbaren Beschichtungsmasse ist, die durch Einwirkung einer ionisierenden Strahlung gehärtet ist.

2. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die antistatisch wirkende Schicht eine Zubereitung eines Polythiophens, das aus Struktureinheiten der Formel



aufgebaut ist, in der

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden, und

An<sup>+</sup> ein Polyanion bedeutet oder eine Zubereitung eines Vanadiumpentoxidsols enthält.

3. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlenhärtbare Beschichtungsmasse ein (Meth)acryloylgruppen enthaltendes Präpolymer ist.
4. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Präpolymer 2 bis 4 (Meth)acryloylgruppen pro Molekül enthält.
5. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Patentanspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer ein Urethanacrylat, ein Epoxiacrylat, ein Polyesteracrylat, ein amin-modifiziertes Polyesteracrylat, ein Polyetheracrylat oder ein aromatisches Polyetherurethan ist.
6. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlenhärtbare Beschichtungsmasse aus
- (a) 25 bis 95 Gew.-Teilen (Meth)acryloylgruppen enthaltendem Präpolymer,
  - (b) 0 bis 125 Gew.-Teilen reaktivem Verdünner,
  - (c) 0 bis 35 Gew.-Teilen aminmodifiziertem Polyetheracrylat,
  - (d) 0 bis 7,5 Gew.-% UV-Initiator und
  - (e) 0,1 bis 5,0 Gew.-% weiteren Additiven,
- besteht, wobei sich die Gewichtsprozentage auf die Summe aus (a), (b) und (c) beziehen.
7. Antistatisch ausgerüstete Kunststoff-Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoff-Formteile Trägermaterialien für fotografische Elemente sind.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 7556

Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	WO-A-9 102 289 (EASTMAN KODAK COMPANY) 21. Februar 1991 * Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 17 * * Seite 8, Zeile 19 - Seite 12, Zeile 24 * ---	1-7	C08J7/04 G03C1/89 G03C1/85
P,X	DE-A-4 129 282 (BAYER AG) 4. März 1993 * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 38 * * Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 29 * ---	1,2,7	
D,A	EP-A-0 440 957 (BAYER AG) 14. August 1991 ---	1-7	
A	EP-A-0 421 345 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 10. April 1991 * das gesamte Dokument * ---	1-7	
A	EP-A-0 188 264 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23. Juli 1986 * Seite 2, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 21 * ---	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 571 361 (HIDEO KAWAGUCHI, TSUTOMU OKITA, HIROYUKI TAMAKI) 18. Februar 1986 * Zusammenfassung * * Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 14 * * Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 44 * --- -/--	1-7	C08J G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09 SEPTEMBER 1993	Prüfer GOERKE H.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (11.82) (P0001)



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 7556

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPI Week 9211, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-86546 (AGFA-GEVAERT NV) 10. Februar 1992 research disclosure vol. 334, abstract no. 83 * Seite 159, Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 52 * * Zusammenfassung *  -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanort DEN HAAG	Abchlußdatum der Recherche 09 SEPTEMBER 1993	Prüfer GOERKE H.R.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			